

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147540

(P2000-147540A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 2 F 1/1343		G 0 2 F 1/1343	2 H 0 9 0
	1/1333		5 0 0 2 H 0 9 2
G 0 9 F 9/30	3 3 6	G 0 9 F 9/30	3 3 6 3 K 0 0 7
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 C 0 9 4
H 0 5 B 33/26		H 0 5 B 33/26	Z 5 H 0 3 2
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-327187

(22) 出願日 平成10年11月17日 (1998. 11. 17)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 木村 幸弘

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 今吉 孝二

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 福吉 健蔵

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

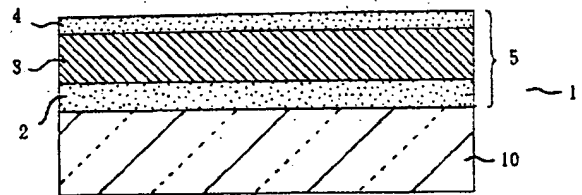
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い信頼性（耐久性）を有しエッチング性が良く、かつ、低コストで量産性に優れた、銀系薄膜を酸化物薄膜にて挟持した多層構成の積層膜を有する電極基板を提供する。

【解決手段】 基板上に少なくとも、下側酸化物層、銀系薄膜および上側酸化物層を順次積層した積層膜を配設した電極基板において、下側酸化物層を、酸化セリウムを主材とし、これに酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、および酸化タングステンのうちから選ばれた1種類以上の酸化物を混合した混合酸化物とすることを特徴とする電極基板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に少なくとも、下側酸化物層、銀系薄膜および上側酸化物層を順次積層した積層膜を配設した電極基板において、下側酸化物層を、酸化セリウムを主材とし、これに酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、および酸化タングステンのうちから選ばれた1種類以上の酸化物を混合した混合酸化物とすることを特徴とする電極基板。

【請求項2】酸化セリウムへの混合物を少なくとも酸化ニオブとすることを特徴とする請求項1に記載の電極基板。

【請求項3】下側酸化物層を、酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した、非晶質もしくは非晶質状の混合酸化物とすることを特徴とする請求項1または2に記載の電極基板。

【請求項4】酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した、非晶質もしくは非晶質状の混合酸化物からなる下側酸化物層の光波長630nmにおける屈折率が2.35以上であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の電極基板。

【請求項5】上側酸化物層を下側酸化物層と同様に酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した混合酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1、2、3または4に記載の電極基板。

【請求項6】上側酸化物層を非晶質もしくは非晶質状の酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の電極基板。

【請求項7】上側酸化物層を酸化インジウムを含有した酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1、2、3、4または6に記載の電極基板。

【請求項8】上側酸化物層を酸化インジウムに酸化セリウムを含有した酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1、2、3、4、6または7に記載の電極基板。

【請求項9】上側酸化物層の膜厚を10nm以下としたことを特徴とする請求項1、2、3、6、7または8に記載の電極基板。

【請求項10】下側酸化物層の膜厚を8nm以上としたことを特徴とする請求項1、2、3、6、7、8または9に記載の電極基板。

【請求項11】酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した酸化物からなる下側酸化物層の膜厚を25～40nm、銀系薄膜の膜厚を8～25nm、および、酸化インジウムに少なくとも酸化セリウムを混合した混合酸化物からなる上側酸化物層の膜厚を25～45nmとしたことを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載の電極基板。

【請求項12】下側酸化物層および上側酸化物層を酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した酸化物層とし、かつ、下側酸化物層の膜厚を25～40nm、銀系

薄膜の膜厚を8～25nm、および上側酸化物層の膜厚を25～40nmとしたことを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6に記載の電極基板。

【請求項13】銀系薄膜を、金もしくは銅の少なくとも一方を含有させた銀合金とし、金もしくは銅の含有量を3at%（原子パーセント）以下としたことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12に記載の電極基板。

【請求項14】前記請求項1から請求項13に記載の電極基板の製造方法であって、スパッタリング法を用い基板上に少なくとも、下側酸化物層、銀系薄膜および上側酸化物層を順次積層した積層膜を形成後、フォトリソプロセスを用い、下側酸化物層を除いた、少なくとも銀系薄膜および上側酸化物層を所定のパターン形状とすることを特徴とする電極基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置もしくはEL（エレクトロルミネッセンス）等に用いられる表示装置用電極基板、太陽電池用透明電極もしくは反射電極、電磁波シールド膜、または、反射防止膜等に応用可能な、酸化物にて銀系薄膜を挟持した層構成の積層膜を基板上に配設した電極基板に係わる。

【0002】

【従来の技術】ガラス基板上、プラスチック基板上または、半導体素子を形成した基板上に、所定の電極形状パターンとした光を透過する透明導電膜を配設した電極板は、液晶ディスプレイ等の各種表示装置の表示用電極や、表示装置の表示画面から直接に入力を行える入出力電極等に広く使用されている。

【0003】例えば、液晶が用いられたディスプレイ装置に組み込まれる電極板を模式的に表す図4に示すように、透明電極板21は、ガラス基板20と、このガラス基板20上の画素部位に設けられ画素毎にその透過光を、例えばR（赤）色、G（緑）色、B（青）色にそれぞれ着色するカラーフィルター22層と、上記ガラス基板20上の画素と画素との間の部位（画素間部位）に設けられ、この画素間部位からの光透過を防止する遮光膜27と、上記カラーフィルター22層の全面に設けられた保護層25と、この保護層25上に成膜された透明電極23と、この透明電極23上に成膜された配向膜24とでその主要部が構成されている。

【0004】そして、上記透明電極23は、スパッタリングにより成膜された後、所定のパターンにエッチングされた透明導電被膜により構成されている。この透明導電被膜としては、その高い導電性に着目して、酸化インジウム中に酸化錫を添加したITO薄膜が広く利用されている。ITO薄膜の比抵抗はおおよそ $2.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、透明電極として通常に利用される240nm程度の膜厚の場合、その面積抵抗はおおよそ 10Ω

／□程度である。

【0005】また、透明電極の素材としてはこの他にも、酸化錫薄膜、酸化錫に酸化アンチモンを添加して構成される薄膜（ネサ膜）、または、酸化亜鉛に酸化アルミニウムを添加して構成される薄膜等が知られているが、これらはいずれも上記ITO薄膜よりその導電性が劣り、また、酸やアルカリ等に対する耐薬品性あるいは耐水性、耐湿性等が不十分なため一般には普及していない。

【0006】一方、1982年日本で開催された第7回 I C V Mにおいて、熱線反射膜として銀薄膜の表裏面にITO薄膜又は酸化インジウム薄膜（IO薄膜）を積層させて構成される3層構造の透明導電膜が提案されている。この3層構造の透明導電膜はおよそ $5\Omega/\square$ 程度の低い面積抵抗率を有しており、その高い導電性を生かして上記透明電極への応用が期待され、また、実際に使用もされつつある。

【0007】次いで、液晶表示装置は、バックライトとして光源（ランプ）を内蔵する透過型液晶表示装置が一般的といえるが、透過型液晶表示装置は、バックライト用ランプによる消費電力が大きいため、電池駆動の場合は使用時間が短く、さらに光源、電池等を組み込まねばならないため薄型化、小型化が難しく、本来液晶表示装置が有すべき携帯用としての特徴を活かしきれていないという問題があった。このため、近年、液晶表示装置として、外光を利用する（すなわち、バックライト用ランプを内蔵しない）反射型の液晶表示装置の開発が活発となっている。

【0008】反射型液晶表示装置41として、例えば図3の模式図に示すように、ガラス等の背面基板30（液晶を挟持する一対の基板のうち、観察者側に位置する基板を観察者側基板と呼称し、観察者と反対側の基板を背面基板と呼称する）の液晶39と対向する面側に、反射膜31および、カラーフィルター32層を順次積層した構造としたものが提案されている。また、図2の模式図に示すように、背面基板40の外側に反射膜50を配設した反射型液晶表示装置51も提案されている。

【0009】なお、カラーフィルター32、42は、例えばR（赤）、G（緑）、B（青）等に着色された光透過性の画素（以下、単に画素と記す）が、所定のパターンに従って複数形成されているものである。

【0010】従来、図2に示すように液晶パネル（液晶を挟持、封止した一対の基板）外に反射膜50を配設する場合、反射膜はプラスチックフィルム上に金属膜を形成したものやホログラムを利用したもの等が用いられている。また、図3に示すように、パネル内に反射膜31を配設する場合もあり、このときには、背面基板30上に直接、金属からなる薄膜を形成することが多い。現在、視差等の観点から、反射膜はパネル内に配設することが一般的となりつつある。また、反射膜には、表面を荒くし

て光散乱性を持たせたり、パネル内に配設する場合には、反射膜に液晶駆動用の電極としての機能をも持たせる等種々の工夫がなされている。

【0011】反射膜を形成する金属として、従来より、可視域の光の反射率が高い金属であるアルミニウムが用いられていた。しかし、近年、液晶表示装置の表示品位の向上が要求されているものであり、アルミニウム薄膜の反射率は、必ずしも満足すべきものとはいえなくなってきた。また、アルミニウムは、液晶やガラス基板と接した場合、さらに反射率が低下するという問題もあった。

【0012】このため、反射膜として銀薄膜を用いることが提案されているものである。銀は、アルミニウムと比較すると、光の反射率が優れているといえる（例えば、銀はアルミニウムと比較して光の反射率が、およそ10％程度優れる）。

【0013】しかし銀には、ガラスやプラスチック等を素材とする基板に対し密着力が低く、銀薄膜として基板上に形成した場合、基板から剥がれやすいという問題があり、また、基板から溶出したNa（ナトリウム）等のアルカリ金属により凝集や白濁（マイグレーション）を生じることがあった。さらに、純度の高い銀にて基板上に形成された銀薄膜は、熱と酸素の影響で凝集、白濁しやすく、そのため、光の反射率が低下しやすいという問題もあり、加えて、銀薄膜が露出し、直接外気と触れる構成では、銀薄膜の表面に硫化銀や酸化銀が形成されて変色するという欠点も有していたものである。

【0014】本発明者らは、上述した問題を解決する手段として、基板上にまず SiO_2 （酸化珪素）からなる被膜を形成した後、反射膜となる銀薄膜を形成する方法を提案している。すなわち、基板上に形成した SiO_2 膜にて基板から銀薄膜へのアルカリ金属の拡散を防止し、アルカリ金属による銀のマイグレーション発生を防止しようとしたものである。なお、市販されている基板によっては予め SiO_2 が表面にコートされているものがあるが、その基板を使用する場合であっても、基板から銀薄膜へのアルカリ金属の拡散防止を完全なものとするため、銀薄膜の形成前の基板上への SiO_2 膜の形成は必要といえた。

【0015】しかし、 SiO_2 膜と銀系薄膜との密着性が弱いため、 SiO_2 膜上に銀系薄膜を形成した場合、銀系薄膜の膜剥がれが生じやすかった。このため、本発明者らは、銀からなる反射膜の信頼性（耐久性）を向上させるため、銀を合金化すること、および、銀系薄膜を酸化物薄膜層にて挟持した多層構成の積層膜を反射膜とすることを提案した。すなわち、基板上に形成した SiO_2 膜と銀系薄膜との間に酸化物薄膜層を形成し、この酸化物薄膜層を SiO_2 膜と銀系薄膜との密着性を向上させるための密着層としたものであり、また、銀系薄膜上にも酸化物薄膜層を形成し、上側酸化物薄膜層を銀系

薄膜の保護膜としたものである。なお、以下の記述において、下側酸化物層とは、銀系薄膜の形成に先立って形成する酸化物薄膜層を示し、また、上側酸化物層とは、銀系薄膜の形成後に銀系薄膜上に形成する酸化物薄膜層をいうものである。

【0016】ここで、基板上に SiO_2 膜を成膜する際には基板に加熱を行う必要がある。なお、常温にて基板上に SiO_2 膜を成膜することは可能だが、その場合には、 SiO_2 膜の成膜後に基板に300℃以上のベーキングを行なう必要がある。いずれにしても、基板上への SiO_2 膜の成膜には加熱が必要なため、基板上への SiO_2 膜の形成と、銀系薄膜を酸化物薄膜にて挟持した多層構成の積層膜の形成とを一つの設備（装置）にて連続して行なうことは困難であった。すなわち、基板上に SiO_2 膜を成膜した後に多層構成の積層膜を形成するということは、基板上に少なくとも4層構成の積層膜を形成することと同じであり、また、 SiO_2 膜と多層構成の積層膜との形成を2回に分けて行わなければならないため、設備（装置）および工程が複雑になり、生産コストが高くなるという新たな問題が発生した。

【0017】また、反射膜に液晶駆動用電極の役割を持たせる等で、フォトリソプロセスを用い、基板上に形成した多層構成の積層膜を所定の電極パターン形状にエッチングする場合がある。しかし、所定のパターン形状へのエッチングの際、エッチングする積層膜が異種金属を積層した多層構成であるため、異種金属同士が接触していることによる接触腐蝕を生じてしまい、所望する形状にエッチングすることが困難という問題が生じていた。また、エッチングの際に生じる積層膜のサイドエッチングによりパターンギャップが広がり、その結果、電極パターンが所望するパターンより細くなり、電極パターンを兼ねた反射膜の光の利用効率が低下するという問題も生じていた。

【0018】なお、上述した記述では、銀系薄膜を酸化物薄膜にて挟持した積層膜を反射膜として基板上に形成した電極基板の問題につき説明したが、銀系薄膜を酸化物薄膜にて挟持した積層膜（以下、単に積層膜と記す）は、透明電極への適用も可能である。すなわち、積層膜は、銀系薄膜および酸化物薄膜の膜厚、酸化物薄膜の組成、素材を適宜変更することで透明電極とすることができ、透過型液晶表示装置、太陽電池、もしくはEL（エレクトロルミネッセンス）等に用いられる透明電極基板、あるいは電磁波シールド膜等にも適用できる。積層膜を透明電極として基板上に形成した電極基板においても、上述したと同様の問題（設備および工程が複雑になり、生産コストが高くなる、所望する形状にエッチングすることが困難等の問題）が生じるものである。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の問題点を鑑みなされたもので、その課題とするところは、高い

信頼性（耐久性）を有しエッチング性が良く、かつ、低コストで量産性に優れた、銀系薄膜を酸化物薄膜にて挟持した多層構成の積層膜を有する電極基板を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行い、本発明に至ったものである。

【0021】すなわち、請求項1に係わる発明は、基板上に少なくとも、下側酸化物層、銀系薄膜および上側酸化物層を順次積層した積層膜を配設した電極基板において、下側酸化物層を、酸化セリウムを主材とし、これに酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化タンタル、および酸化タングステンのうちから選ばれた1種類以上の酸化物を混合した混合酸化物とすることを特徴とする電極基板としたものである。

【0022】かかる構成の下側酸化物層においては、銀系薄膜との密着性が良く、また、支持体である基板からのNa等のアルカリ金属の銀系薄膜への拡散を防止するアルカリバリア効果を有することとなる。また、下側酸化物層は、フォトリソプロセスに用いられるエッチング液によりエッチングされない、安定した材料で形成されるため、下側酸化物層は上側酸化物層および銀系薄膜のパターニング時にもエッチングされず、成膜された状態で膜状に残留する。これにより、積層膜の形成に先立ち基板上に形成していた SiO_2 層を無くしても、Na等のアルカリ金属が基板から銀系薄膜へ拡散することを防止できる。なお、上記構成とした下側酸化物層は導電性を持たないため、エッチングによるパターニング後に膜状に残留しても、電極パターンに電氣的短絡をもたらすことはない。

【0023】次いで、本発明者らはさらに検討を行ったものであり、その結果、下側酸化物層として酸化セリウムを主材とし、少なくとも酸化ニオブを添加すれば信頼性が向上することを見いだした。また、下側酸化物層をアモルファス（非晶質）もしくはアモルファス様（非晶質状）とすれば、基板からのNa等のアルカリ金属の銀系薄膜への拡散をより強固に防止でき、かつ、銀の粒界拡散が防げることを見だしこれを提案する。すなわち、請求項2に係わる発明においては、酸化セリウムへの混合物を少なくとも酸化ニオブとすることを特徴とする請求項1に記載の電極基板としたものであり、また、請求項3においては、下側酸化物層を、酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した、非晶質もしくは非晶質状の混合酸化物とすることを特徴とする請求項1または2に記載の電極基板としたものである。

【0024】なお、酸化セリウムへの酸化ニオブの添加量は、酸素元素をカウントしない金属原子の比換算で、3at%（原子パーセント）以上が好ましく、さらには

5 a t % (原子パーセント) 以上とすることがより好ましい。但し、酸化ニオブを過度に添加すると結晶化が生じ好ましくない。このため、酸化セリウムへの酸化ニオブの添加量は、結晶化が生じないよう適宜設定することが望ましい。

【0025】前述したように、下側酸化物層、銀系薄膜および上側酸化物層を順次積層した積層膜は、銀系薄膜および酸化物薄膜の膜厚、酸化物薄膜の組成、素材を適宜変更することで、光反射性もしくは光透過性のどちらか一方を付与することができる。積層膜を光透過性とし透明電極に用いる場合、積層膜は高透過率であるほうが望ましく、用いる酸化物層の光学定数(屈折率)が高い程、高透過率となる。この点につき本発明者らは検討を行い、本発明に係わる積層膜を透明電極とする場合、下側酸化物層の屈折率を高くすることが、高透過率を得るうえで好ましいことを見だし、これを提案する。すなわち、請求項4に係わる発明は、酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した、非晶質もしくは非晶質状の混合酸化物からなる下側酸化物層の光波長630nmにおける屈折率が2.35以上であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の電極基板としたものである。

【0026】また、積層膜を電極パターンとする場合、少なくとも上側酸化物層および銀系薄膜をエッチングして所定の電極パターン形状に加工する必要がある。しかし、積層膜を電磁波シールド膜(EMI)として用いる場合には、上側酸化物層へのパターン加工は不要であり、上側酸化物層が耐エッチング性となっても構わず、また、上側酸化物層の表面抵抗値も高くても構わない。すなわち、積層膜としては、エッチング性よりも、耐久性と透過率がより高いことが要求される。請求項5に係わる発明はこの要求にもとづきなされたもので、上側酸化物層を下側酸化物層と同様に酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した混合酸化物にて形成したことを特徴とする電極基板としたものである。これにより、本発明に係わる積層膜を電磁波シールド膜(EMI)とする場合であっても、高耐久性かつ高透過率の電磁波シールド膜とすることができる。

【0027】前述したように、銀系薄膜上に形成する酸化物薄膜(上側酸化物薄膜)は、銀系薄膜の保護膜としての役割を持たせており、電極基板の信頼性(耐久性)を向上させるためには、銀系薄膜と上側酸化物薄膜との間で金属の粒界拡散が抑制されることが望ましい。請求項6に係わる発明はこれに基づきなされたもので、上側酸化物層を非晶質もしくは非晶質状の酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1、2、3、4または5に記載の電極基板としたものである。

【0028】次いで、積層膜を液晶駆動用の電極とするには、上側酸化物薄膜の電気的抵抗値が低いことが望ましい。本発明者らは、さらなる電極基板の信頼性向上と

合わせ、上側酸化物薄膜の電気的抵抗値を下げることにしても検討を行った。その結果、上側酸化物薄膜を酸化インジウムを含有する混合酸化物にて形成し、また、これに酸化セリウムを添加すれば耐久性が確保でき、かつ、低抵抗の薄膜とすることを見いだした。また、かかる構成の薄膜においては、この膜がアモルファス(非晶質)あるいはアモルファス様(非晶質状)であることを見だしこれを提案する。

【0029】すなわち、請求項7においては、上側酸化物層を酸化インジウムを含有した酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1、2、3、4または6に記載の電極基板としたものであり、また、請求項8においては、上側酸化物層を酸化インジウムに酸化セリウムを含有した酸化物にて形成したことを特徴とする請求項1、2、3、4、6または7に記載の電極基板としたものである。

【0030】次いで、基板上に形成する積層膜を反射膜とする場合、上側酸化物層の光反射率を高くすることが望ましい。本発明者らは、この点についても検討を行い、上側酸化物層を膜厚10nm以下にて形成すれば、銀系薄膜への保護膜としての機能を有しつつ高反射率が得られることを見いだした。すなわち、請求項9においては、上側酸化物層の膜厚を10nm以下としたことを特徴とする請求項1、2、3、6、7または8に記載の電極基板としたものである。

【0031】次いで、本発明者らは、基板からのNa等のアルカリ金属の銀系薄膜への拡散をより強固に防止するには下側酸化物層の膜厚は8nm以上とすることが望ましいことを見いだした。すなわち、請求項10においては、光反射性を付与した積層膜とすることを前提とし、下側酸化物層の膜厚を8nm以上としたことを特徴とする請求項1、2、3、6、7、8または9に記載の電極基板としたものである。

【0032】一方、本発明に係わる積層膜を光透過膜とし透明電極とするには、下側酸化物層を酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した酸化物にて、また、上側酸化物層を酸化インジウムに少なくとも酸化セリウムを混合した酸化物にて形成し、かつ、下側酸化物層の膜厚を25nm~40nm、銀系薄膜層の膜厚を8nm~25nm、上側酸化物層の膜厚を25nm~45nmとすることが好適なことを経験的に見だしこれを提案する。かかる構成とすることで高透過率の積層膜とすることができる。すなわち、請求項11に係わる発明である。図5に、請求項11の発明に係わる積層膜の一例の分光透過率のグラフを示す(図5中の曲線A)。図5で用いた本発明に係わる積層膜は、酸化セリウムに酸化ニオブを添加した下側酸化物層(酸素元素をノーカウントとし、セリウムにニオブを原子換算で15at%添加した混合酸化物)の膜厚を32nm、銀系薄膜層(金を1.0at%、銅を0.5at%含む銀合金)の膜厚を

10

20

30

40

50

12 nm、酸化インジウムに酸化セリウム、酸化スズ、および酸化チタンを混合した4元系の上側酸化物層（酸素元素をノーカウントとした原子換算で、セリウムを8.5 at %、スズを3 at %、チタンを0.5 at %、残部インジウムとした混合酸化物）の膜厚を39 nmとしている。なお、比較のため図5中に、上述した4元系の酸化物層（酸素元素をノーカウントとした原子換算で、セリウムを8.5 at %、スズを3 at %、チタンを0.5 at %、残部インジウムとした混合酸化物）にて銀系薄膜層（金を1.0 at %、銅を0.5 at % 含む銀合金）を挟持した積層膜（混合酸化物の膜厚は各々34 nm、銀系薄膜の膜厚は12 nm）の分光透過率のグラフを合わせて記している（図5中の曲線B）。

【0033】次いで、本発明者らは、本発明に係わる積層膜を、上側酸化物層へのパターン加工が不要で、上側酸化物層が低抵抗である必要も無い、電磁波シールド膜（EMI）に適用した場合の、好適な膜厚についても検討を行った。その結果、上側酸化物層を下側酸化物層と同様に酸化セリウムに少なくとも酸化ニオブを混合した混合酸化物にて形成し、かつ、下側酸化物層の膜厚を25 nm～40 nm、銀系薄膜層の膜厚を8 nm～25 nm、上側酸化物層の膜厚を25 nm～40 nmとすることが好適なことを経験的に見だしこれを提案する。すなわち、請求項12に係わる発明であり、かかる構成の積層膜とすることで、高透過率かつ、内部抵抗の低い、電磁波シールド膜（EMI）に好適な積層膜とすることができる。図6に、請求項12の発明に係わる積層膜の一例の分光透過率のグラフを示す（図6中の曲線C）。なお、図6で用いた本発明に係わる積層膜は、酸化セリウムに酸化ニオブを混合した酸化物（酸素元素をノーカウントとし、セリウムにニオブを原子換算で15 at %添加した混合酸化物）からなる下側酸化物層の膜厚を32 nm、銀系薄膜層（金を1.0 at %、銅を0.5 at %含む銀合金）の膜厚を12 nm、酸化セリウムに酸化ニオブを混合した酸化物（酸素元素をノーカウントとし、セリウムにニオブを原子換算で15 at %添加した酸化物）からなる上側酸化物層の膜厚を30 nmとしている。なお、比較のため図6中に、上述した4元系の酸化物層（酸素元素をノーカウントとした原子換算で、セリウムを8.5 at %、スズを3 at %、チタンを0.5 at %、残部インジウムとした混合酸化物）にて銀系薄膜層（金を1.0 at %、銅を0.5 at %含む銀合金）を挟持した積層膜（混合酸化物の膜厚は各々34 nm、銀系薄膜の膜厚は12 nm）の分光透過率のグラフを合わせて記している（図6中の曲線D）。

【0034】次いで、銀系薄膜層を酸化物層で挟持する積層膜では、動きやすい銀を安定化させるため（銀系薄膜のマイグレーションの防止のため）、3 at %（原子パーセント）を超える合金元素を銀に添加することが多い。しかし、本発明においては、上述した酸化物層で銀

系薄膜層を挟持しているため、フォトリソグラフィー等の製造プロセスでも積層膜を形成した基板を安定して流すことができる。このため、銀への金属の添加量を最小限に抑え、導電性をより高いものとするのが可能となる。すなわち、請求項13においては、銀系薄膜を、金もしくは銅の少なくとも一方を含有させた銀合金とし、金もしくは銅の含有量を3 at %（原子パーセント）以下としたことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12に記載の電極基板としたものである。

【0035】次いで、請求項14においては、前記請求項1から請求項13に記載の電極基板の製造方法であって、スパッタリング法を用い基板上に少なくとも、下側酸化物層、銀系薄膜および上側酸化物層を順次積層した積層膜を形成後、フォトリソプロセスを用い、下側酸化物層を除いた、少なくとも銀系薄膜および上側酸化物層を所定のパターン形状とすることを特徴とする電極基板の製造方法としたものである。

【0036】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態の一例につき、図面に基づいて説明する。

（実施例1）図1に示すように、本実施例1に係わる電極基板1は、SiO₂（酸化珪素）が表面にコートされたソーダガラス基板10上に積層膜5を形成している。積層膜5は、スパッタリング法にて、下側酸化物層2、銀系薄膜3、および上側酸化物層4を順次積層成膜した後、所定のパターン形状に形成されている。なお、本実施例1においては、下側酸化物層2の膜厚を50 nm、銀系薄膜3の膜厚を150 nm、上側酸化物層4の膜厚を8.5 nmとした。

【0037】ここで下側酸化物層2は、酸化セリウムを主材とし、これに酸素原子を数に含めない金属原子のみのat %（原子パーセント）にて、酸化ニオブを15 at %添加したもので形成した。また、上側酸化物層4は、酸化インジウムおよび酸化セリウムからなる混合酸化物とし、その組成は、酸素原子を数に含めない金属原子のみのat %（原子パーセント）にて、酸化インジウムを66.7 at %（原子パーセント）、酸化セリウムを33.3 at %（原子パーセント）とした。次いで、銀系薄膜3は、銀に金および銅を添加した銀合金にて形成したもので、銀合金の組成は、銀98.5 at %（原子パーセント）、金1.0 at %（原子パーセント）、銅0.5 at %（原子パーセント）とした。

【0038】次いで、本実施例1に係わる電極基板1は、以下の製造プロセスにて製造した。すなわち、ガラス基板10に脱脂、洗浄、乾燥処理を行った後、ガラス基板10をスパッタリング装置内に投入し、装置内を真空排気した。

【0039】スパッタリング装置内の真空度が 5×10^{-4} Paとなった段階でAr（アルゴン）ガスおよびO₂

(酸素) ガスを導入し、スパッタリング装置内のガス圧を0.35 Paに調整した。このとき、導入ガス中のO₂ (酸素) は、導入ガス中のO₂ %で10% (例えば、導入Arガス100SCCMに対し、導入O₂ ガスを10SCCMの割合) とするよう調整した。次いで、上記ガスを導入後、上記組成とした混合酸化物 (酸化セリウムおよび酸化ニオブ) ターゲットに電圧を印加し、RF (高周波) スパッタリングにて基板10に下側金属酸化物薄膜2を形成した。

【0040】下側金属酸化物薄膜2の形成が終了した段階で放電およびガスの導入を停止し、スパッタリング装置内を真空中度 5×10^{-4} Paまで排気した。次いで、スパッタリング装置内にArガスを導入し、ガス圧を0.4 Paとなるよう調整し、上記組成とした銀合金 (銀、金、銅) ターゲットに電圧を印加し、DC (直流) スパッタリングにて銀系薄膜3を形成した。

【0041】銀系薄膜3の形成が終了した段階で放電およびガスの導入を停止し、スパッタリング装置内を真空中度 5×10^{-4} Paまで排気した。次いで、Ar (アルゴン) ガスおよびO₂ (酸素) ガスを導入し、スパッタリング装置内のガス圧を0.35 Paに調整した。このとき、導入ガス中のO₂ (酸素) ガス量を0.75% (例えば、導入Arガス100SCCMに対し、導入O₂ ガスを0.75SCCMの割合) とするよう調整した。次いで、上記ガスを導入後、上記組成とした混合酸化物 (酸化インジウムおよび酸化セリウム) ターゲットに電圧を印加し、DC (直流) スパッタリングにて上側金属酸化物薄膜4を形成し、3層構成の積層膜とした。

【0042】なお、上述した成膜処理中、基板10への加熱は行わず、成膜は真空を保ったまま連続して行った。

【0043】上述した積層膜は反射膜として形成したものであり、その光反射率は、可視域の波長 (400~700 nm) で88%以上と高反射率であり、また、面積抵抗値は $0.28 \Omega/\square$ と低抵抗であった。

【0044】次いで、上述した製造プロセスで得た積層膜に以下のフォトリソプロセスを行い、所定のパターン形状を有する積層膜5とした。まず、上述した製造プロセスで得た積層膜上に光感光性樹脂 (ポジ型レジスト) をスピンナーにて膜厚1 μ mにて塗布した後、オープンにて90℃、20分間の乾燥を行った。

【0045】次いで、所定のパターンを有する露光用フォトマスクを用い、露光装置にて光感光性樹脂にパターン露光を行った後、アルカリ現像液 (水酸化カリウム10重量%) にて現像を行った。これにより、パターン露光された光感光性樹脂部位を溶解除去し、所定の積層膜部位に光感光性樹脂パターンを形成した。現像後、再びオープンにて90℃、20分間の乾燥を行った。

【0046】次いで、積層膜のエッチングには、硫酸、硝酸、および酢酸を混合したエッチング液を用いたものであり、液温40℃のエッチング液中に約30秒間浸漬して

エッチングを行った (すなわち、エッチングにより、光感光性樹脂パターンより露出した積層膜部位を溶解除去した)。なお、エッチングの際、下側酸化物層2はエッチングされず、成膜時の状態で膜状に残留していた。

【0047】エッチング後に基板全体に光照射した後、アルカリ剥膜液 (水酸化カリウム1重量%) を用い、光感光性樹脂パターンを剥膜した。次いで、基板に180℃、1時間の乾燥を行い、所定の形状パターンとした積層膜5 (反射電極) を得た。

【0048】本実施例1で得られた積層膜5は、エッチングの際のサイドエッチングが小さく抑えられており、エッチングで形成された電極パターンのギャップ (隣接する電極間の距離) は約6 μ mと狭くできた。すなわち、サイドエッチングの小さくできた分、電極パターンの幅を広くすることができ、光を有効に反射することが可能となった。また、本実施例1で得られた電極基板1を配線検査機にかけ、電極パターン間の電氣的短絡 (ショート) を検査したが、エッチングされずに残留した下側酸化物層2による電極パターン間のショートは認められなかった。

【0049】(実施例2) 上記実施例1と同様に、本実施例2に係わる電極基板1は、SiO₂ (酸化珪素) が表面にコートされたソーダガラス基板10上に積層膜5を形成している。積層膜5は、スパッタリング法にて、下側酸化物層2、銀系薄膜3、および上側酸化物層4を順次積層成膜した後、所定のパターン形状に形成している。なお、本実施例2においては、下側酸化物層2の膜厚を50nm、銀系薄膜3の膜厚を150nm、上側酸化物層4の膜厚を3.5nmとした。

【0050】下側酸化物層2は、酸化セリウムを主材とし、これに酸素原子を数に含めない金属原子のみのat% (原子パーセント) にて、酸化ニオブを15at%添加したもので形成した。また、上側酸化物層4は、酸化インジウムおよび酸化セリウムからなる混合酸化物とし、その組成は、酸素原子を数に含めない金属原子のみのat% (原子パーセント) にて、酸化インジウムを66.7at% (原子パーセント)、酸化セリウムを33.3at% (原子パーセント) とした。次いで、銀系薄膜3は、銀に金および銅を添加した銀合金にて形成したもので、銀合金の組成は、銀98.5at% (原子パーセント)、金1.0at% (原子パーセント)、銅0.5at% (原子パーセント) とした。

【0051】次いで、本実施例2に係わる電極基板1は、以下の製造プロセスにて製造した。すなわち、まず、ガラス基板10に脱脂、洗浄、乾燥処理を行った後、ガラス基板10をスパッタリング装置内に投入した。本実施例2で用いたスパッタリング装置内は水平方向に連続した3部屋に分割されている。後述する成膜中の汚染が隣接した部屋での処理に影響を及ぼさないよう、各部屋は所定の間隔をもって配置され、また、シールドおよび

排気の工夫も行っている。また、ガラス基板10を投入後、スパッタリング装置内は真空排気し、真空度が 5×10^{-4} Paに達した段階でArガスを導入し、スパッタリング装置内が0.4 Paとなるよう調整した。

【0052】スパッタリング装置内に投入されたガラス基板10は、搬送用トレイ48にて水平搬送され、スパッタリング装置内の各部屋を一定の速度で移動する。その際、各部屋で順次、下側金属酸化物層2、銀系薄膜3、上側金属酸化物層4が形成される。

【0053】スパッタリング装置内の第一部屋内を基板10が通過する際、第一部屋内に設置した上記組成の混合酸化物（酸化セリウムおよび酸化ニオブ）ターゲットに電圧を印加し、RF（高周波）スパッタリングにて下側酸化物層2を形成した。同様に第二部屋内を基板10が通過する際、上記組成とした銀合金（銀、金、および銅）ターゲットに電圧を印加し、DC（直流）スパッタリングにて銀系薄膜3を形成した。次いで、第三部屋内を基板10が通過する際、上記組成とした混合酸化物（酸化インジウムおよび酸化セリウム）ターゲットに電圧を印加し、DC（直流）スパッタリングにて上側酸化物層4を形成した。なお、酸化物層を成膜する際、第一部屋内および第三部屋内ではArガスに加えてO₂ガスを導入したものであり、第一部屋内へのO₂ガスの割合は7%

（導入Arガス100SCCMに対し、導入O₂ガスを75SCCMの割合）とし、第三部屋内へのO₂ガスの割合は0.75%（導入Arガス100SCCMに対し、導入O₂ガスを0.75SCCMの割合）とした。基板10への成膜中、基板10は無加熱としたものであり、上述した積層成膜を行った後、基板10に180℃、1時間のベークを行った。

【0054】本実施例2で得られた3層構成の積層膜は反射膜として形成したものであり、その光反射率は、可視域の波長（400～700nm）で90%以上と高反射率であり、また、面積抵抗値は $0.27 \Omega/\square$ と低抵抗であった。

【0055】（実施例3）図7に示すように、本実施例3に係わる電極基板71は、SiO₂（酸化珪素）が表面にコートされたソーダガラス基板80上にスパッタリング法にて、下側酸化物層72、銀系薄膜73、および上側酸化物層74を順次積層成膜した後、所定の形状パターンに形成した積層膜75を有している。なお、本実施例3においては、下側酸化物層72の膜厚を32nm、銀系薄膜73の膜厚を12nm、上側酸化物層74の膜厚を39nmとした。

【0056】下側酸化物層72は、酸化セリウムを主材とし、これに酸素原子を数に含めない金属原子のみのat%（原子パーセント）にて、酸化ニオブを15at%添加したもので形成した。また、上側酸化物層74は、酸化インジウムおよび酸化セリウムからなる混合酸化物とし、その組成は、酸素原子を数に含めない金属原子のみのat%（原子パーセント）にて、酸化インジウムを66.7at%（原子パーセント）、酸化セリウムを33.3at%

（原子パーセント）とした。次いで、銀系薄膜73は、銀に金および銅を添加した銀合金にて形成したもので、銀合金の組成は、銀98.5at%（原子パーセント）、金1.0at%（原子パーセント）、銅0.5at%（原子パーセント）とした。

【0057】次いで、本実施例3に係わる電極基板71は、以下の製造プロセスにて製造した。すなわち、まず、ガラス基板80に脱脂、洗浄、乾燥処理を行った後、ガラス基板80をスパッタリング装置内に投入した。本実施例3で用いたスパッタリング装置内は水平方向に連続した3部屋に分割されている。後述する成膜中の汚染が隣接した部屋での処理に影響を及ぼさないよう、各部屋は所定の間隔をもって配置され、また、シールドおよび排気の工夫も行っている。また、ガラス基板80を投入後、スパッタリング装置内は真空排気し、真空度が 5×10^{-4} Paに達した段階でArガスを導入し、スパッタリング装置内が0.4 Paとなるよう調整した。

【0058】スパッタリング装置内に投入されたガラス基板80は、搬送用トレイにて水平搬送され、スパッタリング装置内の各部屋を一定の速度で移動する。その際、各部屋で順次、下側金属酸化物層72、銀系薄膜73、上側金属酸化物層74が形成される。

【0059】スパッタリング装置内の第一部屋内を基板80が通過する際、第一部屋内に設置した上記組成の混合酸化物（酸化セリウムおよび酸化ニオブ）ターゲットに電圧を印加し、RF（高周波）スパッタリングにて下側酸化物層72を形成した。同様に第二部屋内を基板80が通過する際、上記組成とした銀合金（銀、金、および銅）ターゲットに電圧を印加し、DC（直流）スパッタリングにて銀系薄膜73を形成した。次いで、第三部屋内を基板80が通過する際、上記組成とした混合酸化物（酸化インジウムおよび酸化セリウム）ターゲットに電圧を印加し、DC（直流）スパッタリングにて上側酸化物層74を形成した。なお、酸化物層を成膜する際、第一部屋内および第三部屋内ではArガスに加えてO₂ガスを導入したものであり、第一部屋内へのO₂ガスの割合は10%

（導入Arガス100SCCMに対し、導入O₂ガスを10SCCMの割合）とし、第三部屋内へのO₂ガスの割合は0.75%（導入Arガス100SCCMに対し、導入O₂ガスを0.75SCCMの割合）とした。なお、基板80への成膜中、基板80には加熱を行わなかった。

【0060】次いで、上述した製造プロセスで得た積層膜に以下のフォトリソプロセスを行い、所定の形状パターンを有する積層膜75とした。まず、上述した製造プロセスで得た積層膜上に感光光性樹脂（ポジ型レジスト）をスピンナーにて膜厚1μmにて塗布した後、オーブンにて90℃、20分間の乾燥を行った。

【0061】次いで、所定のパターンを有する露光用フォトマスクを用い、露光装置にて感光光性樹脂にパターン露光を行った後、アルカリ現像液（水酸化カリウム0.

75重量%)にて現像を行った。これにより、パターン露光された光感光性樹脂部位を溶解除去し、所定の積層膜部位に光感光性樹脂パターンを形成した。現像後、再びオープンにて90℃、30分間の乾燥を行った。

【0062】次いで、積層膜のエッチングには、硫酸、硝酸、および磷酸と水を混合した酸性エッチング液を用いたものであり、液温40℃のエッチング液中に約30秒間浸漬してエッチングを行った(すなわち、エッチングにより、光感光性樹脂パターンより露出した積層膜部位を溶解除去した)。なお、エッチングの際、下側酸化物層72はエッチングされず、成膜時の状態で膜状に残留していた。

【0063】エッチング後に基板全体に光照射した後、アルカリ剥膜液(水酸化カリウム1重量%)を用い、光感光性樹脂パターンを剥膜した。次いで、基板に180℃、1時間の乾燥を行い、所定の形状パターンとした積層膜75を得た。

【0064】本実施例3で得られた積層膜75は、透明電極として形成したものであり、エッチングの際のサイドエッチングが小さく抑えられており、電極パターンのギャップ(隣接する電極間の距離)は約8μmと狭くできた。また、本実施例3で得られた電極基板71を配線検査機にかけ、電極パターン間の電氣的短絡(ショート)を検査したが、エッチングされずに残留した下側酸化物層72による電極パターン間のショートは認められなかった。

【0065】本実施例3で得られた3層構成の積層膜75の光透過率は、可視域の波長(400~700nm)で80%以上と高透過率であり、また、面積抵抗値は2.6Ω/□と低抵抗であった。

【0066】以上、本発明の実施形態の例につき説明したが、本発明の実施形態は上述した説明および図面に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づき種々の変形を行っても構わないことはいふまでもない。

【0067】

【発明の効果】前述した(従来の技術)の項に記したように、従来、銀系薄膜をガラス板等の基板上に形成し電極基板とするには、基板からのアルカリ金属の拡散による銀のマイグレーションを防止するため、予め基板上にSiO₂層を形成した後に銀系薄膜を形成していた。しかしその場合、SiO₂層と銀系薄膜との密着性が悪いため、SiO₂層と銀系薄膜との間に酸化物薄膜からなる密着層の形成を必要としていた。そのため、従来の電極基板においては、製造プロセスが複雑となり、製造コストが高くなっていた。また、基板上に酸化物薄膜にて銀系薄膜を挟持した積層膜を形成後、積層膜を所定のパターンとすべくフォトリソプロセスによりパターンニングを行うと、異種金属同士の接触による接触腐蝕を生じてしまい、所望する形状にエッチングすることが困難という問題が生じていた。

【0068】しかるに本発明の電極基板は、積層膜を形成する下側酸化物層を、酸化セリウムを主材とする混合酸化物で形成している。このため、下側酸化物層は、基板からのNa等のアルカリ金属の銀系薄膜への拡散を防止するアルカリバリア効果を有することとなり、基板上へのSiO₂層の形成を不要としている。すなわち本発明によれば、基板上へのSiO₂層の形成を不要とした分、層構成の単純な電極基板を提供できる。すなわち、本発明によれば、製造コストの低い電極基板の提供が可能となる。また、基板上に形成した積層膜をフォトリソプロセスで所定のパターン形状とすると、上側酸化物層および銀系薄膜がエッチングされても下側酸化物層は安定でエッチングされない。また、下側酸化物層は銀系薄膜との密着性が良好であることから、エッチングの際に生じるサイドエッチングが防止された精度の良い電極パターンを得ることができる。すなわち本発明によれば、品質の面においても良好な電極基板を提供することが可能となる。

【0069】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極基板の一実施例の要部を示す断面説明図。

【図2】反射型液晶表示装置の一例を示す断面説明図。

【図3】反射型液晶表示装置の他の例を示す断面説明図。

【図4】液晶表示装置に用いる透明電極基板の一例を示す断面説明図。

【図5】本発明の電極基板に関わる積層膜の分光透過率の一例を示すグラフ図。

【図6】本発明の電極基板に関わる積層膜の分光透過率の他の例を示すグラフ図。

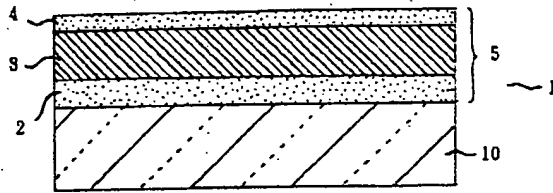
【図7】本発明の電極基板の他の実施例の要部を示す断面説明図。

【符号の説明】

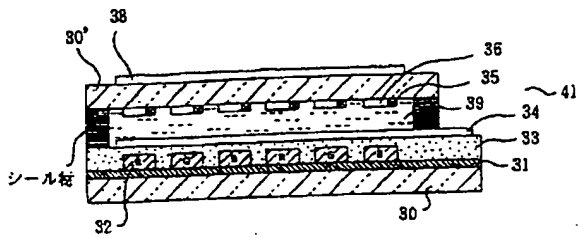
1、71	電極基板
2、72	下側酸化物層
3、73	銀系薄膜
4、74	上側酸化物層
5、75	積層膜
9	電極基板
10、20、26、80	基板
21	透明電極板
22、32、42	カラーフィルター
23	透明電極
24	配向膜
25	保護層
27	遮光膜
30、40	基板
31、50	反射膜
50 33、43	オーバーコート層

- 17
 34、36 透明電極
 35 TFT（薄膜トランジスタ）
 38 AG（反射防止）フィルム
 39、49 液晶

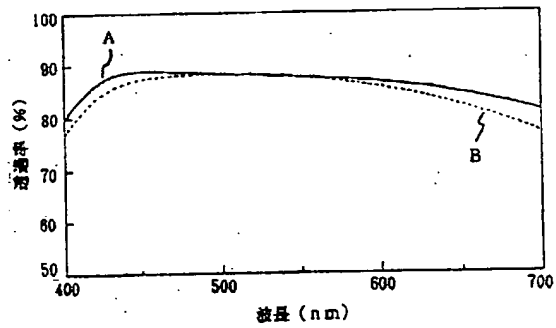
【図1】



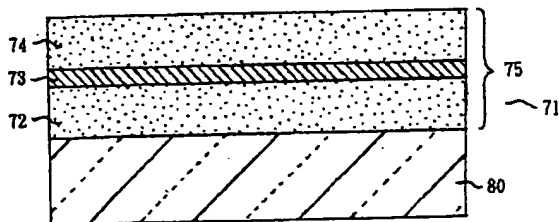
【図3】



【図5】

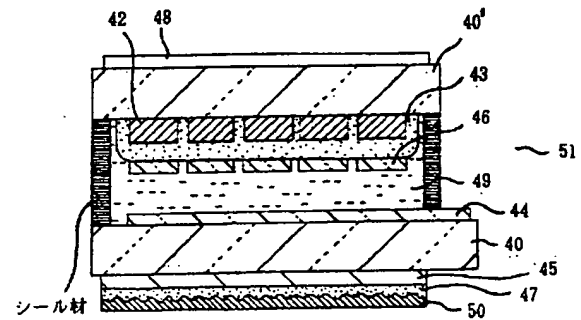


【図7】

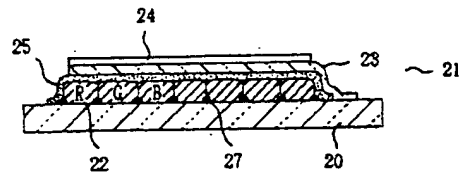


- 18
 * 41、51 液晶表示装置
 44、46 透明電極
 45、48 偏光フィルム
 * 47 接着層

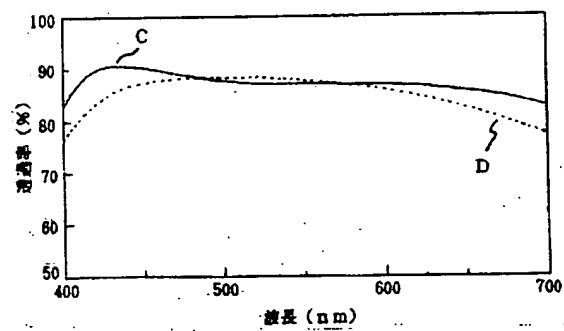
【図2】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H090 HA04 HB02X HC03 HC16
HC17 HC18 HD02 JC17 JD10
LA03
2H092 GA05 HA05 MA05 NA18 NA25
PA03
3K007 AB00 AB15 AB18 CA01 CB01
CB04 FA01 FA03
5C094 AA15 AA31 AA43 AA44 AA46
AA60 BA27 BA43 EA00 EA05
EB02 ED02 GB10
5H032 AA06 AS16 BB00 BB05 EE02
HH01 HH04 HH07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-147540

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl. G02F 1/1343

G02F 1/1333

G09F 9/30

H01M 14/00

H05B 33/26

(21)Application number : 10-327187 (71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO

LTD

(22)Date of filing : 17.11.1998 (72)Inventor : KIMURA YUKIHIRO

IMAYOSHI KOJI

FUKUYOSHI KENZO

(54) ELECTRODE SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode substrate having a high reliability (durability), an excellent etching property and further an excellent mass-productivity at a low cost and having a multilayered laminated film in which a silver based thin film is interposed between oxide thin films.

SOLUTION: In an electrode substrate 1 provided with a substrate 10 on which a laminated film 5 comprising at least a lower oxide layer 2, a silver based thin film 3 and an upper oxide layer 4 are laminated successively, the lower oxide layer 2 comprises mixed oxide prepared by mixing cerium oxide as a main component and one or more oxides selected from the group of yttrium oxide, zirconium oxide, niobium oxide, hafnium oxide, tantalum oxide and tungsten oxide.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 09.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.12.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrode substrate characterized by considering as the mixed oxide which mixed one or more kinds of oxides which used cerium oxide as the principal member and were chosen as this from from in the bottom oxide layer among an oxidization yttrium, a zirconium dioxide, niobium oxide, an oxidization hafnium, tantalum oxide, and tungstic oxide in the electrode substrate which arranged at least the cascade screen which carried out the laminating of a bottom oxide layer, a silver system thin film, and the top oxide layer one by one on the substrate.

[Claim 2] The electrode substrate according to claim 1 characterized by making mixture to cerium oxide into niobium oxide at least.

[Claim 3] The electrode substrate according to claim 1 or 2 characterized by considering as the mixed oxide of the shape of an amorphous substance or an amorphous substance which mixed niobium oxide for the bottom oxide layer at least to cerium oxide.

[Claim 4] The electrode substrate according to claim 1, 2, or 3 characterized by

the refractive index in 630nm of light wave length of a bottom oxide layer who becomes cerium oxide from the mixed oxide of the shape of an amorphous substance or an amorphous substance which mixed niobium oxide at least being 2.35 or more.

[Claim 5] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by forming niobium oxide with the mixed oxide which mixed the top oxide layer at least to cerium oxide like the bottom oxide layer.

[Claim 6] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by forming a top oxide layer with the oxide of the shape of an amorphous substance or an amorphous substance.

[Claim 7] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, or 6 characterized by forming a top oxide layer with the oxide containing indium oxide.

[Claim 8] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, 6, or 7 characterized by forming with the oxide which contained cerium oxide for the top oxide layer in indium oxide.

[Claim 9] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 6, 7, or 8 characterized by setting thickness of a top oxide layer to 10nm or less.

[Claim 10] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 6, 7, 8, or 9 characterized by setting thickness of a bottom oxide layer to 8nm or more.

[Claim 11] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6

characterized by setting to 25-45nm thickness of the top oxide layer which becomes 8-25nm and indium oxide from the mixed oxide which mixed cerium oxide at least in the thickness of 25-40nm and a silver system thin film about the thickness of the bottom oxide layer which becomes cerium oxide from the oxide which mixed niobium oxide at least.

[Claim 12] The electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 characterized by having made the bottom oxide layer and the top oxide layer into the oxide layer which mixed niobium oxide at least to cerium oxide, and setting [the thickness of a bottom oxide layer] thickness of 8-25nm and a top oxide layer to 25-40nm for the thickness of 25-40nm and a silver system thin film.

[Claim 13] the silver alloy which made either [at least] gold or copper contain a silver system thin film -- carrying out -- the content of gold or copper -- 3at(s)% (atomic ratio) -- the electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, or 12 characterized by considering as the following.

[Claim 14] The manufacture approach of the electrode substrate characterized by making a silver system thin film and a top oxide layer into a predetermined pattern configuration at least which is the manufacture approach of said claim 1 to an electrode substrate according to claim 13, and removed the bottom oxide layer using the FOTORISO process after forming at least the cascade screen which carried out the laminating of a bottom oxide layer, a silver system thin film,

and the top oxide layer one by one on a substrate using the sputtering method.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode substrate which arranged on the substrate the cascade screen of the lamination which pinched the silver system thin film with the oxide applicable to the electrode substrate for displays used for a liquid crystal display or EL (electroluminescence), the transparent electrode for solar batteries or a reflector, the electromagnetic wave shielding film, or an antireflection film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electrode plate which arranged the transparence electric conduction film which penetrates the light used as the predetermined electrode configuration pattern on the glass substrate, the plastic plate, or the substrate in which the semiconductor device was formed is widely used for the electrode for a display of various displays, such as a liquid crystal display, the I/O electrode which can input directly from the display screen of a

display.

[0003] As the electrode plate built into the display unit with which liquid crystal was used is shown in drawing 4 expressed typically, for example, the transparent electrode plate 21 It is prepared at least in the picture element part on a glass substrate 20 and this glass substrate 20. That transmitted light for every pixel 22 layers of for example, color filters colored R (red) color, G (green) color, and B (blue) color, respectively, The light-shielding film 27 which is prepared in the part between the pixels on the above-mentioned glass substrate 20 (about pixel Mabe), and prevents the light transmission from this pixel Mabe grade, That principal part consists of a protective layer 25 prepared all over the 22 layers of the above-mentioned color filters, a transparent electrode 23 formed on this protective layer 25, and orientation film 24 formed on this transparent electrode 23.

[0004] And the above-mentioned transparent electrode 23 is constituted by the transparence electric conduction coat etched into the predetermined pattern after membranes are formed with a SUPPATA ring. As this transparence electric conduction coat, the ITO thin film which added tin oxide in indium oxide is widely used paying attention to that high conductivity. The specific resistance of an ITO thin film is 2.4×10^{-4} ohm-cm extent about, and, in the case of the about 240nm thickness used for usual as a transparent electrode, the sheet resistivity is about

10ohms / ** extent.

[0005] Moreover, although the tin oxide thin film, the thin film (Nesa membrane) constituted by tin oxide by adding antimony oxide, or the thin film constituted by the zinc oxide by adding an aluminum oxide is known, since chemical resistance [as opposed to / each of these is inferior to the above-mentioned ITO thin film in the conductivity, and / an acid, alkali, etc.] or a water resisting property, moisture resistance, etc. are inadequate in addition to this as a material of a transparent electrode, generally it has not spread.

[0006] The transparence electric conduction film of the three-tiered structure which the front rear face of a silver thin film is made to carry out the laminating of an ITO thin film or the indium oxide thin film (IO thin film) as heat ray reflective film, and is constituted in the 7thICVM held in Japan in 1982 on the other hand is proposed. The transparence electric conduction film of this three-tiered structure has sheet resistivity with low about 5ohms / ** extent, and the application to the above-mentioned transparent electrode is expected taking advantage of that high conductivity, and use is also actually being carried out.

[0007] Subsequently, although it could say that the transparency mold liquid crystal display of a liquid crystal display which contains the light source (lamp) as a back light was common, since a transparency mold liquid crystal display had large power consumption with the lamp for back lights, when it was a cell drive,

its time was short, and it had the problem that thin-shape-izing and a miniaturization are difficult in order to have to incorporate the light source, a cell, etc. further, and harnessing the description as portable [which a liquid crystal display should have essentially] could be being finished. For this reason, development of the liquid crystal display of the reflective (that is, lamp for back lights is not built in) mold using outdoor daylight is active as a liquid crystal display in recent years.

[0008] As a reflective mold liquid crystal display 41, as shown in the mimetic diagram of drawing 3 , what was made into the structure which carried out the laminating of the reflective film 31 and the 32 layers of the color filters one by one at the liquid crystal [of the tooth-back substrates 30 (the substrate located in an observer side among the substrates of the pair which pinches liquid crystal is called an observer side substrate, and the substrate of an observer and the opposite side is called a tooth-back substrate), such as glass,] 39, and field side which counters is proposed. Moreover, as shown in the mimetic diagram of drawing 2 , the reflective mold liquid crystal display 51 which arranged the reflective film 50 in the outside of the tooth-back substrate 40 is also proposed.

[0009] In addition, according to the predetermined pattern, two or more formation of the pixel (it is only hereafter described as a pixel) of the light transmission nature by which color filters 32 and 42 were colored R (red), G

(green), B (blue), etc. is carried out.

[0010] As conventionally shown in drawing 2 , when arranging the reflective film 50 out of a liquid crystal panel (substrate of the pair which pinched liquid crystal and was closed), that by which the reflective film formed the metal membrane on plastic film, the thing using a hologram, etc. are used. Moreover, as shown in drawing 3 , the reflective film 31 may be arranged in a panel and the thin film which consists of a metal directly on the tooth-back substrate 30 is formed in many cases at this time. The reflective film is becoming common [arranging in a panel] from viewpoints, such as current and parallax. Moreover, when making a front face rude, giving light-scattering nature or arranging in a panel, various devices, such as also giving the function as an electrode for a liquid crystal drive to the reflective film, are made by the reflective film.

[0011] As a metal which forms the reflective film, the aluminum which is a metal with the high reflection factor of the light of a visible region was used from before. Improvement in the display grace of a liquid crystal display is demanded, and the reflection factor of an aluminum thin film was stopping however, being able to say it as what should not necessarily be satisfied in recent years. Moreover, aluminum also had the problem that a reflection factor fell further, when liquid crystal and a glass substrate were touched.

[0012] For this reason, using a silver thin film as reflective film is proposed. It can

be said that silver is excellent in the reflection factor of light as compared with aluminum (for example, silver is excellent in the reflection factor of light about 10% as compared with aluminum).

[0013] However, to silver, when the adhesion force was low and it formed on a substrate as a silver thin film to a substrate made from glass, plastics, etc., condensation and nebula (migration) might be produced with alkali metal, such as Na (sodium) which there is a problem of being easy to separate from a substrate, and was eluted from the substrate. Furthermore, under the effect of heat and oxygen, the silver thin film formed on the substrate with silver with high purity is condensed, and tends to become cloudy, therefore also has the problem that the reflection factor of light tends to fall, in addition a silver thin film exposes it, and it also has the fault of a silver sulfide and a silver oxide being formed in the front face of a silver thin film, and discoloring, with the direct open air and the configuration which touches.

[0014] this invention persons have proposed the approach of forming the silver thin film used as the reflective film, after forming on a substrate the coat which consists of SiO_2 first (oxidation silicon) as a means to solve the problem mentioned above. Namely, SiO_2 formed on the substrate Diffusion of the alkali metal from a substrate to a silver thin film tends to be prevented by the film, and it is going to prevent migration generating of the silver by alkali metal. In addition,

although there are some by which the coat of SiO_2 is beforehand carried out to the front face depending on the substrate marketed, even if it is the case where the substrate is used, in order to make perfect diffusion prevention of the alkali metal from a substrate to a silver thin film, it is SiO_2 to the substrate top before formation of a silver thin film. Membranous formation was able to be called need.

[0015] However, SiO_2 Since the adhesion of the film and a silver system thin film is weak, it is SiO_2 . When a silver system thin film was formed on the film, it was easy to produce film peeling of a silver system thin film. For this reason, this invention persons proposed alloying silver and using as the reflective film the cascade screen of the multilayer configuration which pinched the silver system thin film in the oxide thin film layer in order to raise the dependability (endurance) of the reflective film which consists of silver. Namely, SiO_2 formed on the substrate An oxide thin film layer is formed between the film and a silver system thin film, and it is this oxide thin film layer SiO_2 It considers as the adhesion layer for raising the adhesion of the film and a silver system thin film, and an oxide thin film layer is formed also on a silver system thin film, and let a top oxide thin film layer be the protective coat of a silver system thin film. In addition, in the following description, a bottom oxide layer shows the oxide thin film layer formed in advance of formation of a silver system thin film, and a top oxide layer says the oxide thin film layer formed on a silver system thin film after formation of a

silver system thin film.

[0016] Here, it is SiO₂ on a substrate. In case the film is formed, it is necessary to heat to a substrate. In addition, it is SiO₂ on a substrate at ordinary temperature. It is SiO₂ to form the film in that case, although it is possible. It is necessary to perform baking 300 degrees C or more to a substrate after membranous membrane formation. Anyway, SiO₂ to a substrate top Since heating is required for membranous membrane formation, it is SiO₂ to a substrate top. It was difficult to perform continuously membranous formation and formation of the cascade screen of the multilayer configuration which pinched the silver system thin film with the oxide thin film with one facility (equipment). That is, it is SiO₂ on a substrate. It is the same as forming the cascade screen of at least 4 lamination on a substrate, and it is SiO₂ to form the cascade screen of a multilayer configuration, after forming the film. In order to have to perform formation with the film and the cascade screen of a multilayer configuration in 2 steps, the new problem that a facility (equipment) and a process became complicated and a production cost became high occurred.

[0017] Moreover, the cascade screen of the multilayer configuration formed on the substrate by giving the role of the electrode for a liquid crystal drive to the reflective film etc. using the FOTORISO process may be etched into a predetermined electrode pattern configuration. However, since it was the

multilayer configuration to which the cascade screen to etch carried out the laminating of the dissimilar metal at the time of etching to a predetermined pattern configuration, the problem that it was difficult to be generated and to etch the contact corrosion by dissimilar metals touching into the configuration for which it asks had arisen. Moreover, by side etching of the cascade screen produced in the case of etching, the pattern gap became thinner than the pattern for which it asks, and breadth, consequently an electrode pattern had also produced the problem that the use effectiveness of the light of the reflective film which served as the electrode pattern fell.

[0018] In addition, although the description mentioned above explained per problem of the electrode substrate formed on the substrate by using as the reflective film the cascade screen which pinched the silver system thin film with the oxide thin film, application to a transparent electrode is also possible for the cascade screen (it is only hereafter described as a cascade screen) which pinched the silver system thin film with the oxide thin film. That is, a cascade screen can be used as a transparent electrode by changing suitably the thickness of a silver system thin film and an oxide thin film, the presentation of an oxide thin film, and a material, and can be applied to the transparent electrode substrate used for a transparency mold liquid crystal display, a solar battery, or EL (electroluminescence), or the electromagnetic wave shielding film.

Also in the electrode substrate formed on the substrate by using a cascade screen as a transparent electrode, the same problem (it is problems, such as difficulty, etching into the configuration to which a facility and a process become complicated and a production cost becomes high and for which it asks) arises with having mentioned above.

[0019]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It has high dependability (endurance), and the place which this invention was made in view of the above trouble, and is made into the technical problem has good etching nature, and is to offer the electrode substrate which has the cascade screen of the multilayer configuration which pinched the silver system thin film with the oxide thin film which was excellent in low cost at mass-production nature.

[0020]

[Means for Solving the Problem] this invention persons inquire wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, and result in this invention.

[0021] Namely, invention concerning claim 1 is set to the electrode substrate which arranged at least the cascade screen which carried out the laminating of a bottom oxide layer, a silver system thin film, and the top oxide layer one by one on the substrate. Cerium oxide is used as a principal member for a bottom oxide

layer. To this Yttrium oxide, It considers as the electrode substrate characterized by considering as the mixed oxide which mixed a zirconium dioxide, niobium oxide, an oxidation hafnium, tantalum oxide, and one or more kinds of oxides chosen from among tungstic oxide.

[0022] In the bottom oxide layer of this configuration, it will have the alkali barrier effectiveness of preventing the diffusion to the silver system thin film of alkali metal, such as Na from the substrate adhesion with a silver system thin film is good, and a base material. [substrate] Moreover, since a bottom oxide layer is formed with the stable ingredient which is not etched with the etching reagent used for a FOTORISO process, a bottom oxide layer remains in the shape of film, where membranes are etched and formed also at the time of patterning of a top oxide layer and a silver system thin film. SiO₂ which this formed on the substrate in advance of formation of a cascade screen Even if it loses a layer, alkali metal, such as Na, can prevent being spread from a substrate to a silver system thin film. In addition, since the bottom oxide layer considered as the above-mentioned configuration does not have conductivity, even if it remains in the shape of film after patterning by etching, it does not bring an electric short circuit to an electrode pattern.

[0023] Subsequently, when this invention persons inquired further, consequently cerium oxide was used as the principal member as a bottom oxide layer and

niobium oxide was added at least, it found out that dependability improved. Moreover, it finds out amorphous (amorphous) or that the diffusion to the silver system thin film of alkali metal, such as amorphous appearance (the shape of an amorphous substance), then Na from a substrate, can be prevented more firmly, and silver grain boundary diffusion can be prevented for a bottom oxide layer, and this is proposed. That is, in invention concerning claim 2, it considers as the electrode substrate according to claim 1 or 2 characterized by considering as the electrode substrate according to claim 1 characterized by making mixture to cerium oxide into niobium oxide at least, and using a bottom oxide layer as the mixed oxide of the shape of an amorphous substance or an amorphous substance which mixed niobium oxide at least to cerium oxide in claim 3.

[0024] in addition, the ratio of the metal atom with which the addition of the niobium oxide to cerium oxide does not count an oxygen element -- conversion -- it is -- 3at% (atomic ratio) -- the above -- desirable -- further -- 5at(s)% (atomic ratio) -- considering as the above is more desirable. However, crystallization generates and is not desirable if niobium oxide is added too much. For this reason, as for the addition of the niobium oxide to cerium oxide, it is desirable to set up suitably so that crystallization may not arise.

[0025] As mentioned above, the cascade screen which carried out the laminating of a bottom oxide layer, a silver system thin film, and the top oxide

layer one by one can give either light reflex nature or light transmission nature by changing suitably the thickness of a silver system thin film and an oxide thin film, the presentation of an oxide thin film, and a material. When making a cascade screen into light transmission nature and using for a transparent electrode, a cascade screen serves as high permeability, so that the optical constant (refractive index) of the oxide layer which it is more desirable to be high permeability and is used is high. When this invention persons inquire per this point and it uses the cascade screen concerning this invention as a transparent electrode, it finds out that it is desirable to make the refractive index of a bottom oxide layer high when obtaining high permeability, and this is proposed. That is, invention concerning claim 4 is taken as the electrode substrate according to claim 1, 2, or 3 characterized by the refractive index in 630nm of light wave length of a bottom oxide layer who becomes cerium oxide from the mixed oxide of the shape of an amorphous substance or an amorphous substance which mixed niobium oxide at least being 2.35 or more.

[0026] Moreover, when using a cascade screen as an electrode pattern, it is necessary to etch a top oxide layer and a silver system thin film at least, and to process a predetermined electrode pattern configuration. However, when using a cascade screen as electromagnetic wave shielding film (EMI), it may be unnecessary, and the top oxide layer may serve as etching-proof nature, and the

surface-electrical-resistance value of a top oxide layer may be high [pattern processing to a top oxide layer]. That is, as a cascade screen, it is required rather than etching nature that endurance and permeability should be more high. Invention concerning claim 5 was made based on this demand, and is taken as the electrode substrate characterized by forming a top oxide layer with the mixed oxide which mixed niobium oxide at least to cerium oxide like the bottom oxide layer. Thereby, even if it is the case where the cascade screen concerning this invention is used as the electromagnetic wave shielding film (EMI), it can consider as the electromagnetic wave shielding film of high endurance and high permeability.

[0027] As mentioned above, in order for the oxide thin film (top oxide thin film) formed on a silver system thin film to give a role of a protective coat of a silver system thin film and to raise the dependability (endurance) of an electrode substrate, it is desirable to control metaled grain boundary diffusion between a silver system thin film and a top oxide thin film. Invention concerning claim 6 was made based on this, and is taken as the electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by forming a top oxide layer with the oxide of the shape of an amorphous substance or an amorphous substance.

[0028] Subsequently, in order to use a cascade screen as the electrode for a liquid crystal drive, it is desirable for the electric resistance of a top oxide thin film

to be low. this invention persons also examined lowering the electric resistance of a top oxide thin film together with the improvement in dependability of the further electrode substrate. Consequently, when forming the top oxide thin film with the mixed oxide containing indium oxide and adding cerium oxide to this, it found out that endurance could be secured and it could consider as the thin film of low resistance. Moreover, in the thin film of this configuration, it finds out that this film is amorphous (amorphous) or that it is amorphous appearance (the shape of an amorphous substance), and this is proposed.

[0029] Namely, it considers as the electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, or 6 characterized by forming a top oxide layer with the oxide containing indium oxide in claim 7. Moreover, in claim 8, it considers as the electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 4, 6, or 7 characterized by forming a top oxide layer with the oxide which contained cerium oxide in indium oxide.

[0030] Subsequently, when using as the reflective film the cascade screen formed on a substrate, it is desirable to make high the rate of a light reflex of a top oxide layer. When this invention persons also examined this point and the top oxide layer was formed by 10nm or less of thickness, they found out that a high reflection factor was obtained, having a function as a protective coat to a silver system thin film. That is, in claim 9, it considers as the electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 6, 7, or 8 characterized by setting thickness of a top

oxide layer to 10nm or less.

[0031] Subsequently, it found the desirable thing that the thickness of a bottom oxide layer sets to 8nm or more for this invention persons' preventing more firmly the diffusion to the silver system thin film of alkali metal, such as Na from a substrate. That is, in claim 10, it considers as the electrode substrate according to claim 1, 2, 3, 6, 7, 8, or 9 characterized by setting thickness of a bottom oxide layer to 8nm or more a premise [considering as the cascade screen which gave light reflex nature].

[0032] On the other hand, in order to use the cascade screen concerning this invention as the light transmission film and to consider as a transparent electrode With the oxide which mixed niobium oxide at least to cerium oxide, a bottom oxide layer Moreover, a top oxide layer is formed with the oxide which mixed cerium oxide at least to indium oxide. And setting [the thickness of a bottom oxide layer] thickness of 8nm - 25nm and a top oxide layer to 25nm - 45nm for the thickness of 25nm - 40nm and a silver system thin film layer finds out a suitable thing experientially, and this is proposed. It can consider as the cascade screen of the high permeability in considering as this configuration. That is, it is invention concerning claim 11. The graph of the spectral transmittance of an example of the cascade screen concerning invention of claim 11 is shown in drawing 5 (the curve A in drawing 5). The cascade screen

concerning this invention used by drawing 5 is the bottom oxide layer (an oxygen element is made into no count) which added niobium oxide to cerium oxide. a cerium -- niobium -- atomic conversion -- 15at(s)% -- the thickness of the added mixed oxide 32nm The thickness of a silver system thin film layer (gold 1.0at(s)% and copper 0.5at(s)% included silver alloy) 12nm, The top oxide layer of the 4 yuan system which mixed cerium oxide, the tin oxide, and titanium oxide to indium oxide (by the atomic conversion made into no count, an oxygen element) Thickness of the mixed oxide which made tin 3at(s)% 8.5at(s)% and made titanium the remainder indium for the cerium 0.5at(s)% is set to 39nm. In addition, the oxide layer of the 4 yuan system mentioned above in drawing 5 for the comparison (by the atomic conversion made into no count, an oxygen element) For tin titanium 3at(s)% 8.5at(s)% 0.5at(s)%, [a cerium] The mixed oxide made into the remainder indium is doubling and describing the graph of the spectral transmittance of the cascade screen (for the thickness of a mixed oxide, the thickness of 34nm and a silver system thin film is 12nm respectively) which pinched the silver system thin film layer (gold 1.0at(s)% and copper 0.5at(s)% included silver alloy) (the curve B in drawing 5).

[0033] Subsequently, this invention persons also examined suitable thickness at the time of applying the cascade screen concerning this invention to the electromagnetic wave shielding film (EMI) which the need that pattern

processing to a top oxide layer is unnecessary, and a top oxide layer is low resistance does not have, either. Consequently, forming a top oxide layer with the mixed oxide which mixed niobium oxide at least to cerium oxide like the bottom oxide layer, and setting [the thickness of a bottom oxide layer] thickness of 8nm - 25nm and a top oxide layer to 25nm - 40nm for the thickness of 25nm - 40nm and a silver system thin film layer finds out a suitable thing experientially, and this is proposed. That is, it is invention concerning claim 12 and can consider as the suitable cascade screen for the electromagnetic wave shielding film (EMI) with low high permeability and internal resistance by considering as the cascade screen of this configuration. The graph of the spectral transmittance of an example of the cascade screen concerning invention of claim 12 is shown in drawing 6 (the curve C in drawing 6). In addition, the cascade screen concerning this invention used by drawing 6 The oxide which mixed niobium oxide to cerium oxide (an oxygen element is made into no count) a cerium -- niobium -- atomic conversion -- 15at(s)% -- the thickness of the bottom oxide layer which consists of an added mixed oxide 32nm The thickness of a silver system thin film layer (gold 1.0at(s)% and copper 0.5at(s)% included silver alloy) 12nm, Thickness of the top oxide layer which becomes cerium oxide from the oxide (making an oxygen element into no count a cerium niobium atomic conversion 15at(s)% added oxide) which mixed niobium oxide is set to 30nm. In

addition, the oxide layer of the 4 yuan system mentioned above in drawing 6 for the comparison (by the atomic conversion made into no count, an oxygen element) For tin titanium 3at(s)% 8.5at(s)% 0.5at(s)%, [a cerium] The mixed oxide made into the remainder indium is doubling and describing the graph of the spectral transmittance of the cascade screen (for the thickness of a mixed oxide, the thickness of 34nm and a silver system thin film is 12nm respectively) which pinched the silver system thin film layer (gold 1.0at(s)% and copper 0.5at(s)% included silver alloy) (the curve D in drawing 6).

[0034] Subsequently, in the cascade screen which pinches a silver system thin film layer by the oxide layer, in order to stabilize the silver which is easy to move (prevention of the migration of a silver system thin film sake), the alloy element exceeding 3at% (atomic ratio) is added to silver in many cases. However, in this invention, since the silver system thin film layer is pinched by the oxide layer mentioned above, also in manufacture processes, such as photolithography, it is stabilized and the substrate in which the cascade screen was formed can be poured. For this reason, the addition of the metal to silver is stopped to the minimum, and it becomes possible to make conductivity higher. namely, -- the silver alloy which made either [at least] gold or copper contain a silver system thin film in claim 13 -- carrying out -- the content of gold or copper -- 3at(s)% (atomic ratio) -- it considers as the electrode substrate according to claim 1, 2, 3,

4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, or 12 characterized by considering as the following.

[0035] Subsequently, in claim 14, it is the manufacture approach of an electrode substrate according to claim 13 from said claim 1. After forming at least the cascade screen which carried out the laminating of a bottom oxide layer, a silver system thin film, and the top oxide layer one by one on a substrate using the sputtering method, It considers as the manufacture approach of the electrode substrate characterized by making a silver system thin film and a top oxide layer into a predetermined pattern configuration at least which removed the bottom oxide layer using a FOTORISO process.

[0036]

[Embodiment of the Invention] Below, based on a drawing, it explains about an example of the gestalt of operation of this invention.

(Example 1) As shown in drawing 1 , the electrode substrate 1 concerning this example 1 forms the cascade screen 5 on the soda glass substrate 10 with which the coat of SiO₂ (oxidation silicon) was carried out to the front face. By the sputtering method, after a cascade screen 5 carries out laminating membrane formation of the bottom oxide layer 2, the silver system thin film 3, and the top oxide layer 4 one by one, it is formed in the predetermined pattern configuration. In addition, it sets to this example 1 and is the thickness of 50nm and the silver system thin film 3 about the thickness of the bottom oxide layer 2. Thickness of

150nm and the top oxide layer 4 It could be 8.5nm.

[0037] at% of the metal atom (atomic ratio) which the bottom oxide layer 2 uses cerium oxide as a principal member, and does not include an oxygen atom in a number here at this -- niobium oxide -- 15at(s)% -- it is what was added and formed. Moreover, the top oxide layer 4 considered as the mixed oxide which consists of indium oxide and cerium oxide, and making indium oxide, the presentation made cerium oxide 33.3at(s)% (atomic ratio) 66.7at(s)% (atomic ratio) only by at% of the metal atom (atomic ratio) which does not include an oxygen atom in a number. Subsequently, the silver system thin film 3 is what was formed with the silver alloy which added gold and copper to silver, and the presentation of a silver alloy is silver 98.5at% (atomic ratio) and gold. 1.0at% (atomic ratio), copper It could be 0.5at% (atomic ratio).

[0038] Subsequently, the electrode substrate 1 concerning this example 1 was manufactured in the following manufacture processes. That is, after performing cleaning, washing, and desiccation processing to a glass substrate 10, the glass substrate 10 was thrown in in the sputtering system, and evacuation of the inside of equipment was carried out.

[0039] It is Ar (argon) gas and O₂ in the phase in which the degree of vacuum in a sputtering system became 5×10^{-4} Pa. Gas (oxygen) was introduced and the gas pressure in a sputtering system was adjusted to 0.35Pa. At this time, O₂ in

introductory gas (oxygen) was adjusted so that it might consider as 10% (installation [as opposed to / For example, / introductory Ar gas 100SCCM] O₂ gas 10SCCM(s) comparatively) at O₂% in introductory gas. Subsequently, the electrical potential difference was impressed to the mixed oxide (cerium oxide and niobium oxide) target considered as the above-mentioned presentation after introducing the above-mentioned gas, and the bottom metallic-oxide thin film 2 was formed in the substrate 10 in RF (RF) sputtering.

[0040] Discharge and installation of gas were suspended in the phase which formation of the bottom metallic-oxide thin film 2 ended, and the inside of a sputtering system was exhausted to the 5×10^{-4} Pa degree of vacuum. Subsequently, Ar gas is introduced in a sputtering system and it is gas pressure. It adjusted so that it might be set to 0.4Pa, and the electrical potential difference was impressed to the silver alloy (silver, gold, copper) target considered as the above-mentioned presentation, and the silver system thin film 3 was formed in DC (direct current) sputtering.

[0041] Discharge and installation of gas were suspended in the phase which formation of the silver system thin film 3 ended, and the inside of a sputtering system was exhausted to the 5×10^{-4} Pa degree of vacuum. Subsequently, Ar (argon) gas and O₂ Gas (oxygen) was introduced and the gas pressure in a sputtering system was adjusted to 0.35Pa. At this time, it adjusted so that O₂

capacity (oxygen) in introductory gas might be made into 0.75% (installation [as opposed to / For example, / introductory Ar gas 100SCCM] O₂ gas 0.75SCCM(s) comparatively). Subsequently, the electrical potential difference was impressed to the mixed oxide (indium oxide and cerium oxide) target considered as the above-mentioned presentation after introducing the above-mentioned gas, the top metallic-oxide thin film 4 was formed in DC (direct current) sputtering, and it considered as the cascade screen of 3 lamination.

[0042] In addition, heating to a substrate 10 was not performed during the membrane formation processing mentioned above, but membrane formation was performed continuously, with the vacuum maintained.

[0043] The cascade screen mentioned above was formed as reflective film, and the rate of a light reflex was 88% or more and a high reflection factor on the wavelength (400 to 700 nm) of a visible region, and sheet resistivity values were 0.28ohms / **, and low resistance.

[0044] Subsequently, the following FOTORISO processes were performed to the cascade screen obtained in the manufacture process mentioned above, and it considered as the cascade screen 5 which has a predetermined pattern configuration. First, after applying an optical photopolymer (positive resist) in 1 micrometer of thickness with a spinner on the cascade screen obtained in the manufacture process mentioned above, oven performed 90 degrees C and

desiccation for 20 minutes.

[0045] Subsequently, after the aligner performed pattern exposure to the optical photopolymer using the photo mask for exposure which has a predetermined pattern, negatives were developed with the alkali developer (10 % of the weight of potassium hydroxides). Dissolution removal of the optical photopolymer part by which pattern exposure was carried out was carried out by this, and the optical photopolymer pattern was formed in the predetermined cascade screen part. Oven performed 90 degrees C and desiccation for 20 minutes again after development.

[0046] Subsequently, it etched using the etching reagent which mixed the sulfuric acid, the nitric acid, and the acetic acid for etching of a cascade screen by being immersed for about 30 seconds into the etching reagent of 40 degrees C of solution temperature (that is, dissolution removal of the cascade screen part exposed from the optical photopolymer pattern was carried out by etching). In addition, at the time of etching, the bottom oxide layer 2 was not etched but remained in the shape of film in the condition at the time of membrane formation.

[0047] After etching, after carrying out an optical exposure, frilling of the optical photopolymer pattern was carried out to the whole substrate using alkali frilling liquid (1 % of the weight of potassium hydroxides). To subsequently, a substrate 180 degrees C and desiccation of 1 hour were performed, and the cascade

screen 5 (reflector) used as the predetermined configuration pattern was obtained.

[0048] Side etching in the case of etching is suppressed small, and the gap (adjoining inter-electrode distance) of the electrode pattern formed by etching was able to do narrowly the cascade screen 5 obtained by this example 1 with about 6 micrometers. That is, width of face of the part small [side] and made and an electrode pattern could be made large, and it became possible to reflect light effectively. Moreover, although the electrode substrate 1 obtained by this example 1 was covered over the wiring inspection machine and the electric short circuit between electrode patterns (short) was inspected, the short-circuit between the electrode patterns by the bottom oxide layer 2 which remained without being etched was not accepted.

[0049] (Example 2) The electrode substrate 1 concerning this example 2 forms the cascade screen 5 like the above-mentioned example 1 on the soda glass substrate 10 with which the coat of SiO_2 (oxidation silicon) was carried out to the front face. By the sputtering method, after a cascade screen 5 carries out laminating membrane formation of the bottom oxide layer 2, the silver system thin film 3, and the top oxide layer 4 one by one, it is formed in a predetermined pattern configuration. In addition, it sets to this example 2 and is the thickness of 50nm and the silver system thin film 3 about the thickness of the bottom oxide

layer 2. Thickness of 150nm and the top oxide layer 4 It could be 3.5nm.

[0050] at% of the metal atom (atomic ratio) which the bottom oxide layer 2 uses cerium oxide as a principal member, and does not include an oxygen atom in a number at this -- niobium oxide -- 15at(s)% -- it is what was added and formed. Moreover, the top oxide layer 4 considered as the mixed oxide which consists of indium oxide and cerium oxide, and making indium oxide, the presentation made cerium oxide 33.3at(s)% (atomic ratio) 66.7at(s)% (atomic ratio) only by at% of the metal atom (atomic ratio) which does not include an oxygen atom in a number. Subsequently, the silver system thin film 3 is what was formed with the silver alloy which added gold and copper to silver, and the presentation of a silver alloy is silver 98.5at% (atomic ratio) and gold. 1.0at% (atomic ratio), copper It could be 0.5at% (atomic ratio).

[0051] Subsequently, the electrode substrate 1 concerning this example 2 was manufactured in the following manufacture processes. That is, first, after performing cleaning, washing, and desiccation processing to a glass substrate 10, the glass substrate 10 was thrown in in the sputtering system. The inside of the sputtering system used by this example 2 is divided into three rooms which continued horizontally. Each part store is arranged with predetermined spacing, and is also performing shielding and the device of exhaust air so that processing in the room where the contamination under membrane formation mentioned later

adjoined may not be affected. Moreover, evacuation of the inside of a sputtering system after throwing in a glass substrate 10 is carried out, it introduces Ar gas in the phase in which the degree of vacuum became 5×10^{-4} Pa, and the inside of a sputtering system is adjusted so that it might be set to 0.4 Pa.

[0052] Level conveyance of the glass substrate 10 thrown in in the sputtering system is carried out on the tray 48 for conveyance, and it moves at a fixed rate in each part store in a sputtering system. The bottom metal oxide layer 2, the silver system thin film 3, and the top metal oxide layer 4 are formed one by one in each part store in that case.

[0053] When a substrate 10 passed through the part I indoor in a sputtering system, the electrical potential difference was impressed to the mixed oxide (cerium oxide and niobium oxide) target of the above-mentioned presentation installed in a part I indoor, and the bottom oxide layer 2 was formed in RF (RF) sputtering. When a substrate 10 passed through a part II indoor similarly, the electrical potential difference was impressed to the silver alloy (silver, gold, and copper) target considered as the above-mentioned presentation, and the silver system thin film 3 was formed in DC (direct current) sputtering. Subsequently, when a substrate 10 passed through a part III indoor, the electrical potential difference was impressed to the mixed oxide (indium oxide and cerium oxide) target considered as the above-mentioned presentation, and the top oxide layer

4 was formed in DC (direct current) sputtering. In addition, in case an oxide layer is formed, it adds to Ar gas a part I indoor and a part III indoor, and is O₂. Gas is introduced. Part I indoor O₂ 27% (as opposed to introductory Ar gas 100SCCM) Rate of gas Installation O₂ Gas 7SCCM carries out comparatively and it is part III indoor O₂. Rate of gas It considered as 0.75 % (installation O₂ to introductory Ar gas 100SCCM gas 0.75SCCM(s) comparatively). Under the membrane formation to a substrate 10 and a substrate 10 are to the substrate 10 after supposing no heating and performing laminating membrane formation mentioned above. 180 degrees C and BEKU of 1 hour were performed.

[0054] The cascade screen of 3 lamination obtained by this example 2 was formed as reflective film, and the rate of a light reflex was 90% or more and a high reflection factor on the wavelength (400 to 700 nm) of a visible region, and sheet resistivity values were 0.27ohms / **, and low resistance.

[0055] (Example 3) As shown in drawing 7 , the electrode substrate 71 concerning this example 3 has the cascade screen 75 formed at the predetermined configuration pattern by the sputtering method on the soda glass substrate 80 with which the coat of SiO₂ (oxidation silicon) was carried out to the front face, after carrying out laminating membrane formation of the bottom oxide layer 72, the silver system thin film 73, and the top oxide layer 74 one by one. In addition, in this example 3, thickness of 12nm and the top oxide layer 74 was set

[the thickness of the bottom oxide layer 72] to 39nm for the thickness of 32nm and the silver system thin film 73.

[0056] at% of the metal atom (atomic ratio) which the bottom oxide layer 72 uses cerium oxide as a principal member, and does not include an oxygen atom in a number at this -- niobium oxide -- 15at(s)% -- it is what was added and formed. Moreover, the top oxide layer 74 considered as the mixed oxide which consists of indium oxide and cerium oxide, and making indium oxide, the presentation made cerium oxide 33.3at(s)% (atomic ratio) 66.7at(s)% (atomic ratio) only by at% of the metal atom (atomic ratio) which does not include an oxygen atom in a number. Subsequently, the silver system thin film 73 is what was formed with the silver alloy which added gold and copper to silver, and the presentation of a silver alloy is silver 98.5at% (atomic ratio) and gold. 1.0at% (atomic ratio), copper It could be 0.5at% (atomic ratio).

[0057] Subsequently, the electrode substrate 71 concerning this example 3 was manufactured in the following manufacture processes. That is, first, after performing cleaning, washing, and desiccation processing to a glass substrate 80, the glass substrate 80 was thrown in in the sputtering system. The inside of the sputtering system used by this example 3 is divided into three rooms which continued horizontally. Each part store is arranged with predetermined spacing, and is also performing shielding and the device of exhaust air so that processing

in the room where the contamination under membrane formation mentioned later adjoined may not be affected. Moreover, evacuation of the inside of a sputtering system after throwing in a glass substrate 80 is carried out, it introduces Ar gas in the phase in which the degree of vacuum became 5×10^{-4} Pa, and the inside of a sputtering system is adjusted so that it might be set to 0.4 Pa.

[0058] Level conveyance of the glass substrate 80 thrown in in the sputtering system is carried out on the tray for conveyance, and it moves at a fixed rate in each part store in a sputtering system. The bottom metal oxide layer 72, the silver system thin film 73, and the top metal oxide layer 74 are formed one by one in each part store in that case.

[0059] When a substrate 80 passed through the part I indoor in a sputtering system, the electrical potential difference was impressed to the mixed oxide (cerium oxide and niobium oxide) target of the above-mentioned presentation installed in a part I indoor, and the bottom oxide layer 72 was formed in RF (RF) sputtering. When a substrate 80 passed through a part II indoor similarly, the electrical potential difference was impressed to the silver alloy (silver, gold, and copper) target considered as the above-mentioned presentation, and the silver system thin film 73 was formed in DC (direct current) sputtering. Subsequently, when a substrate 80 passed through a part III indoor, the electrical potential difference was impressed to the mixed oxide (indium oxide and cerium oxide)

target considered as the above-mentioned presentation, and the top oxide layer 74 was formed in DC (direct current) sputtering. In addition, in case an oxide layer is formed, it adds to Ar gas a part I indoor and a part III indoor, and is O₂. Gas is introduced. The part I indoor percentage of O₂ gas is 10% (as opposed to introductory Ar gas 100SCCM). Installation O₂ 10SCCM(s) carry out gas comparatively and it is part III indoor O₂. Rate of gas It considered as 0.75 % (installation O₂ to introductory Ar gas 100SCCM gas 0.75SCCM(s) comparatively). In addition, to a substrate 80, it did not heat during the membrane formation to a substrate 80.

[0060] Subsequently, the following FOTORISO processes were performed to the cascade screen obtained in the manufacture process mentioned above, and it considered as the cascade screen 75 which has a predetermined pattern configuration. First, after applying an optical photopolymer (positive resist) in 1 micrometer of thickness with a spinner on the cascade screen obtained in the manufacture process mentioned above, oven performed 90 degrees C and desiccation for 20 minutes.

[0061] Subsequently, after the aligner performed pattern exposure to the optical photopolymer using the photo mask for exposure which has a predetermined pattern, negatives were developed with the alkali developer (0.75 % of the weight of potassium hydroxides). Dissolution removal of the optical

photopolymer part by which pattern exposure was carried out was carried out by this, and the optical photopolymer pattern was formed in the predetermined cascade screen part. Oven performed 90 degrees C and desiccation for 30 minutes again after development.

[0062] Subsequently, it etched using the acid etching reagent which mixed water with a sulfuric acid, a nitric acid, and phosphoric acid for etching of a cascade screen by being immersed for about 30 seconds into the etching reagent of 40 degrees C of solution temperature (that is, dissolution removal of the cascade screen part exposed from the optical photopolymer pattern was carried out by etching). In addition, at the time of etching, the bottom oxide layer 72 was not etched but remained in the shape of film in the condition at the time of membrane formation.

[0063] After etching, after carrying out an optical exposure, frilling of the optical photopolymer pattern was carried out to the whole substrate using alkali frilling liquid (1 % of the weight of potassium hydroxides). To subsequently, a substrate 180 degrees C and desiccation of 1 hour were performed, and the cascade screen 75 used as the predetermined configuration pattern was obtained.

[0064] It forms as a transparent electrode, side etching in the case of etching is suppressed small, and the gap (adjoining inter-electrode distance) of an electrode pattern was able to do narrowly the cascade screen 75 obtained by

this example 3 with about 8 micrometers. Moreover, although the electrode substrate 71 obtained by this example 3 was covered over the wiring inspection machine and the electric short circuit between electrode patterns (short) was inspected, the short-circuit between the electrode patterns by the bottom oxide layer 72 which remained without being etched was not accepted.

[0065] The light transmittance of the cascade screen 75 of 3 lamination obtained by this example 3 was 80% or more and high permeability on the wavelength (400 to 700 nm) of a visible region, and sheet resistivity values were 2.6ohms / **, and low resistance.

[0066] As mentioned above, although explained per example of the operation gestalt of this invention, it cannot be overemphasized that the operation gestalt of this invention is not limited to the explanation and the drawing which were mentioned above, and various deformation may be performed based on the meaning of this invention.

[0067]

[Effect of the Invention] As described in the term mentioned above (Prior art), in order to form a silver system thin film on substrates, such as a glass plate, to consider as an electrode substrate conventionally and to prevent the migration of the silver by diffusion of the alkali metal from a substrate, it is SiO₂ on a substrate beforehand. After forming a layer, the silver system thin film was

formed. However, it is SiO₂ in that case. Since the adhesion of a layer and a silver system thin film is bad, it is SiO₂. Formation of the adhesion layer which consists of an oxide thin film was needed between the layer and the silver system thin film. Therefore, in the conventional electrode substrate, the manufacture process became complicated and the manufacturing cost was high. Moreover, after forming on a substrate the cascade screen which pinched the silver system thin film with the oxide thin film, when the FOTORISO process performed pattern NINGU that a cascade screen should be used as a predetermined pattern, the problem that it was difficult to be generated and to etch the contact corrosion by contact of dissimilar metals into the configuration for which it asks had arisen.

[0068] However, the electrode substrate of this invention forms the bottom oxide layer which forms a cascade screen with the mixed oxide which uses cerium oxide as a principal member. For this reason, a bottom oxide layer will have the alkali barrier effectiveness of preventing the diffusion to the silver system thin film of alkali metal, such as Na from a substrate, and is SiO₂ to a substrate top. Formation of a layer is made unnecessary. That is, according to this invention, it is SiO₂ to a substrate top. The part and the simple electrode substrate of lamination which made formation of a layer unnecessary can be offered. That is, according to this invention, offer of an electrode substrate with a low

manufacturing cost is attained. Moreover, when making into a pattern configuration predetermined in a FOTORISO process the cascade screen formed on the substrate, even if a top oxide layer and a silver system thin film are etched, a bottom oxide layer is stable and is not etched. Moreover, since the bottom oxide layer has good adhesion with a silver system thin film, it can obtain the accurate electrode pattern by which side etching produced in the case of etching was prevented. That is, according to this invention, it becomes possible to offer a good electrode substrate also in the field of quality.

[0069]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross-section explanatory view showing the important section of one example of the electrode substrate of this invention.

[Drawing 2] The cross-section explanatory view showing an example of a reflective mold liquid crystal display.

[Drawing 3] The cross-section explanatory view showing other examples of a reflective mold liquid crystal display.

[Drawing 4] The cross-section explanatory view showing an example of the transparent electrode substrate used for a liquid crystal display.

[Drawing 5] The graphical representation showing an example of the spectral transmittance of the cascade screen in connection with the electrode substrate of this invention.

[Drawing 6] The graphical representation showing other examples of the spectral transmittance of the cascade screen in connection with the electrode substrate of this invention.

[Drawing 7] The cross-section explanatory view showing the important section of other examples of the electrode substrate of this invention.

[Description of Notations]

1 71 Electrode substrate

2 72 Bottom oxide layer

3 73 Silver system thin film

4 74 Top oxide layer

5 75 Cascade screen

9 Electrode Substrate

10, 20, 26, 80 Substrate

21 Transparent Electrode Plate

22, 32, 42 Color filter

23 Transparent Electrode

24 Orientation Film

25 Protective Layer

27 Light-shielding Film

30 40 Substrate

31 50 Reflective film

33 43 Overcoat layer

34 36 Transparent electrode

35 TFT (Thin Film Transistor)

38 AG (Acid Resisting) Film

39 49 Liquid crystal

41 51 Liquid crystal display

44 46 Transparent electrode

45 48 Polarization film

47 Glue Line